

BLOCK COPOLYMER, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND COMPOSITION

Patent number: JP2002146025
Publication date: 2002-05-22
Inventor: KAMATANI ATSUSHI; KIKUCHI YOSHIHIKO
Applicant: CANON KK
Classification:
- international: C08G81/00
- european:
Application number: JP20000346766 20001114
Priority number(s): JP20000346766 20001114

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002146025

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a modified block copolymer by block copolymerization of a high-molecular compound to a saccharide or a derivative thereof. **SOLUTION:** A version of this block copolymer is an A-B type block copolymer characterized in that a high-molecular compound (B-chain) is block-bound to one end of a saccharide or a derivative thereof (A-chain). The other version of this block copolymer is an A-B-A type block copolymer characterized in that the ends of the A-chains are block-bound to both ends of the B-chain respectively. The method for producing these block copolymers and the composition containing the block copolymer(s) are also provided.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-146025
(P2002-146025A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002. 5. 22)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 8 G 81/00

識別記号

F I
C 0 8 G 81/00

データベース*(参考)
4 J 0 3 1

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-346766(P2000-346766)

(22) 出願日 平成12年11月14日 (2000. 11. 14)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 鎌谷 淳

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 菊池 良彦

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 10007/698

弁理士 吉田 勝広 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロック共重合体、その製造方法及び組成物

(57) 【要約】

【課題】 糖類又はその誘導体に他の高分子化合物をブ
ロック共重合することにより、改質されたブロック共重
合体を提供すること。

【解決手段】 糖類又はその誘導体 (A鎖) の末端に、
糖類以外的高分子化合物 (B鎖) がブロック結合してい
ることを特徴とするA-B型ブロック共重合体、及び、
B鎖の両末端に、A鎖の末端がブロック結合しているこ
とを特徴とするA-B-A型ブロック共重合体、これらの
ブロック共重合体の製造方法、及びこれらのブロック
共重合体を含む組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 糖類又はその誘導体（A鎖）の末端に、糖類以外的高分子化合物（B鎖）がブロック結合していることを特徴とするA-B型ブロック共重合体。

【請求項2】 糖類以外的高分子化合物（B鎖）の両末端に、糖類又はその誘導体（A鎖）の末端がブロック結合していることを特徴とするA-B-A型ブロック共重合体。

【請求項3】 前記糖類又はその誘導体が、平均重合度11以上である請求項1又は2に記載のブロック共重合体。

【請求項4】 前記糖類又はその誘導体が、その少なくとも一部の水酸基がエステル化及び／又はエーテル化されたものである請求項1～3の何れか1項に記載のブロック共重合体。

【請求項5】 前記エステル化糖類が、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースプロピオネート、ベンジルセルロース、硫酸セルロース又は硝酸セルロースである請求項4に記載のブロック共重合体。

【請求項6】 前記エーテル化糖類が、メチルセルロース又はエチルセルロースである請求項4に記載のブロック共重合体。

【請求項7】 高分子化合物が、直鎖状である請求項1又は2に記載のブロック共重合体。

【請求項8】 高分子化合物が、シリコーン、ポリエチレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリスチレン又はポリメチルメタクリレートである請求項1又は2に記載のブロック共重合体。

【請求項9】 高分子化合物が、生分解性を有する請求項1又は2に記載のブロック共重合体。

【請求項10】 生分解性を有する高分子化合物が、脂肪族ポリエステル、ポリアミノ酸又はポリカーボナートである請求項9に記載のブロック共重合体。

【請求項11】 高分子化合物の原料が、片側若しくは両末端にアミノ基、水酸基、カルボン酸基、エステル基、イソシアナート基、ビニル基、メルカプト基又はグリシジル基を有する請求項1、2、8～10の何れか1項に記載のブロック共重合体。

【請求項12】 ブロック共重合体の結合部位が、アミノ結合、ウレタン結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、チオエーテル結合又はアルキレン結合である請求項1又は2に記載のブロック共重合体。

【請求項13】 糖類又はその誘導体（A鎖）の末端を官能基化し、該糖類又はその誘導体の末端の一方又は両方に、糖類以外的高分子化合物（B鎖）をブロック結合させることを特徴とするA-B型又はA-B-A型ブロック共重合体の製造方法。

【請求項14】 前記糖類又はその誘導体の末端を官能基化すると同時に、該糖類又はその誘導体の分子量を制

御する請求項13に記載のブロック共重合体の製造方法。

【請求項15】 反応時間で前記分子量を制御する請求項13に記載のブロック共重合体の製造方法。

【請求項16】 反応温度で前記分子量を制御する請求項13に記載のブロック共重合体の製造方法。

【請求項17】 糖類又はその誘導体（A鎖）の末端に、糖類以外的高分子化合物（B鎖）がブロック結合したA-B型ブロック共重合体を含有することを特徴とする組成物。

【請求項18】 糖類以外的高分子化合物（B鎖）の両末端に、糖類又はその誘導体（A鎖）の末端がブロック結合しているA-B-A型ブロック共重合体を含有することを特徴とする組成物。

【請求項19】 糖類又はその誘導体の原料又は糖類以外的高分子化合物の原料のいずれかを含有する請求項17又は18に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、糖類又はその誘導体を少なくとも一端に有する新規ブロック共重合体に関し、耐性や剛性の優れたリサイクル型のブロック共重合体、その製造方法及び該ブロック共重合体を含む組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】古紙は再生紙としての再利用が主に行われているが、古紙は過剰に排出されているため、再生紙としてリユースされるより、サーマルリサイクルという形で焼却処分されているのが現状である。このような現状に対して古紙を再生紙にするといった用途以外の新たな再利用が必要となる。そこでこの古紙、セルロース又はそれに似た糖類、又はその誘導体を他の高分子化合物とブロック共重合を行うことにより、古紙とは物性を異にした樹脂又は樹脂組成物の開発が待たれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、糖類又はその誘導体に他の高分子化合物をブロック共重合することにより、改質されたブロック共重合体を提供することを目的とする。

【0004】

【発明を解決するための手段】上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、糖類又はその誘導体（以下単に「A鎖」という）の末端に、糖類以外的高分子化合物（以下単に「B鎖」という）がブロック結合していることを特徴とするA-B型ブロック共重合体、及びB鎖の両末端に、A鎖の末端がブロック結合していることを特徴とするA-B-A型ブロック共重合体、これらのブロック共重合体の製造方法、及びこれらのブロック共重合体を含む組成物を提供する。

【0005】

【発明の実施の形態】次に好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳しく説明する。本発明においては、A鎖は溶媒溶解性が低いことが多く、本発明においてA鎖としては、本発明のブロック共重合体の合成時における溶媒に対する溶解性が高いものを使用することが好ましい。

【0006】本発明で使用する有機溶媒に可溶なA鎖としては、例えば、セルロース、デンプン、グリコーゲン、キチン、キトサン、プルラン等が挙げられ、オリゴ糖としてはマルトース、セロビオース、ラクトース、イソマルトース、キトビオース、ニゲロース、トレハロース、メリビオース、セロトリオース、キトトリオース、マルトトリオース、セロペンタオース、マルトペンタオース、キトペンタオース、セロヘキサオース、マルトヘキサオース、キトヘキサオース等が挙げられる。本発明においては、前記A鎖が、平均重合度11以上のA鎖であることが好ましい。平均重合度が11未満では、A鎖由来の物性による特徴が表れにくい等の点で不都合が生じる場合がある。

【0007】また、前記A鎖は、その少なくとも一部の水酸基がエステル化及び／又はエーテル化されたものであることが好ましい。このようにA鎖の水酸基をエステル化及び／又はエーテル化することによって、反応溶剤に対するA鎖の溶解性が向上し、本発明におけるブロック共重合がスムーズに行なわれる。

【0008】前記エステル化A鎖としては、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースプロピオネート、ベンジルセルロース、硫酸セルロース及び硝酸セルロースが挙げられ、また、前記エーテル化A鎖としては、メチルセルロース及びエチルセルロースが挙げられる。これらのエステル化物又はエーテル化物は、有機溶媒への可溶性の観点から、置換基による置換度（元来A鎖が有する水酸基のモル数うち、水酸基と反応した置換基のモル%）は30モル%以上が、特に40モル%以上が好ましい。

【0009】本発明で使用するB鎖としては、従来公知の何れの高分子化合物でもよいが、その分子構造が直鎖状であるものが好ましい。具体的には、例えば、シリコン、ポリエチレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリスチレン及びポリメチルメタクリレートが挙げられる。このような直鎖状のB鎖を用いることにより、得られるブロック共重合体に溶剤溶解性や熱可塑性が付与でき、各種成形が容易になる。

【0010】また、本発明においては、B鎖が、生分解性を有するものであることが好ましく、例えば、脂肪族ポリエステル、ポリアミノ酸、ポリカーボナート等をB鎖に用いることにより、生分解性のブロック共重合体を得られ、廃棄物により環境負荷が軽減される。

【0011】本発明において、B鎖の原料は、片側若しくは両末端にアミノ基、水酸基、カルボン酸基、エステ

ル基、イソシアナート基、ビニル基、メルカプト基又はグリシジル基等の官能基を有することが好ましく、これらの官能基を利用することにより、ブロック共重合体の結合部位が、アミノ結合、ウレタン結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、チオエーテル結合又はアルキレン結合であるブロック共重合体を得られる。

【0012】本発明において、上記A鎖及びB鎖を用いてブロック共重合体を合成する際の有機溶媒としては、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン、シュウ酸、N、N-ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール、エチレングリコール、エチレンオキシド、トリエタノールアミン、キシレン、N、N-ジメチルアセトアミド、アセトン、メチルエチルケトン、クロロホルム等が挙げられる。

【0013】本発明の製造方法では、A鎖の末端を前記のように官能基化し、該A鎖の末端とB鎖をブロック結合させることにより、本発明のA-B型ブロック共重合体が提供される。この際、前記A鎖の末端を官能基化すると同時に、A鎖の分子量を制御することができる。更に反応時間及び／又は反応温度を調整することで、A鎖の分子量を制御することができる。反応時間は、例えば、1時間～48時間で反応させることができる。反応温度及び反応時間は分子量との関係で適宜決定すればよい。例えば、30℃で反応を行うときには3～12時間程度の反応でよい。その他、窒素気流下やアルゴン気流下での反応も適宜採用し得る。

【0014】A鎖の末端官能基としては、ハロゲン基、アミノ基、水酸基、カルボン酸基、エステル基及びイソシアナート基等のような官能基が挙げられる。また、B鎖も、前記のように末端にアミノ基、水酸基、カルボン酸、エステル基、イソシアナート基、ビニル基、メルカプト基又はグリシジル基を有し、これら相互の官能基同士の間で反応によってA-B型ブロック結合を作ればよい。

【0015】例えば、A鎖のうち、A鎖の水酸基がエステル置換されたものは、前記有機溶媒、例えば、クロロホルムとアセトン等の溶媒に溶解させて均一溶液とし、その溶液中へ臭化水素を滴下し、攪拌することによって反応を行わせる。このときの反応温度は室温でもよく、0℃～50℃の範囲で適宜設定することができるが、滴下時は0℃が、反応中は30℃位が好ましい。

【0016】こうして得られた末端官能基化されたA鎖と、B鎖とを前記有機溶媒、例えば、ジメチルアセトアミド等の溶媒に溶解させて均一溶液として反応を行わせる。このときの反応温度は室温でもよく、20℃～60℃の範囲で適宜設定することができる。反応時間は、例えば、24時間～96時間で反応させることができる。反応時間は、反応温度の関係で適宜決定すればよい。例えば、室温で反応を行う時には48～72時間程度が良

い。その他、窒素気流下やアルゴン気流下での反応も適宜採用し得る。

【0017】以上の如き本発明のブロック共重合体は、例えば、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン、シュウ酸、N、N-ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール、エチレングリコール、エチレンオキシド、トリエタノールアミン、キシレン、N、N-ジメチルアセトアミド、アセトン、バチルエチルケトン、クロロホルム等のいずれか溶解可能な溶媒を用いて、ブロック共重合体の溶液とし、該溶液を用いてキャスト成形することが可能である。

【0018】また、本発明は、B鎖の両末端に、A鎖の末端がブロック結合しているA-B-A型ブロック共重合体を提供する。このA-B-A型ブロック共重合体は、前記A-B型ブロック共重合体の製造において、B鎖として、その両末端が官能基を有しているB鎖に、A鎖の末端をブロック結合させることにより得られ、その他の条件等は、前記A-B型ブロック共重合体の場合と同様である。

【0019】また、本発明は、前記A-B型ブロック共重合体又はA-B-A型ブロック共重合体を含む組成物を提供する。この組成物の調製に際しては、A鎖の原料又はB鎖の原料のいずれかを上記ブロック共重合体に含有させることができる。即ち、原料のB鎖に、ブロッ

表1

生成物No.	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6
時間 (h)	0.5	1	2	4	8	24
平均分子量	120,000	100,000	61,000	40,000	47,000	42,000

【0022】実施例2～7（アセチルセルロース-ポリシロキサンプロック共重合体の製造）

末端臭素化されたアセチルセルロース1gをジメチルアセトアミド20mlに溶解し、氷冷後、末端にアミノ基を有するポリシロキサン0.4g（信越化学工業社製、X-22-161B）を加えた。室温に戻し72時間撹拌を行い、アセチルセルロース-ポリシロキサンプロ

表2

実施例	2	3	4	5	6	7
平均分子量	130,000	110,000	96,000	60,000	50,000	46,000

【0024】実施例8（アセチルセルロース-ポリテトラヒドロフラン共重合体の製造）

末端臭素化されたアセチルセルロース1gをジメチルアセトアミド20mlに溶解し、氷冷後、末端にアミノ基を有するポリテトラヒドロフラン0.2g（Aldrich社製、平均分子量=1100）を加えた。室温に戻し72

時間撹拌を行い、アセチルセルロース-ポリテトラヒドロフラン共重合体（平均分子量=40,000）を得た。

ク共重合体を添加することにより、B鎖が液体であるなしに関わらず、形状保持能を有した成形体得られる。例えば、アセチルセルロース-ポリシロキサンプロック共重合体では、該共重合体中に液体ポリシロキサンを混入しても、混入されたポリシロキサン成分は、共重合体中のポリシロキサンセグメントと相溶するので、液状のポリシロキサンを保持したフィルム等の成形物を作ることができる。このときの混入量は重量比で0重量%～60重量%の範囲で適宜設定でき、10重量%～40重量%が最も良い。

【0020】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を何ら限定する物ではない。尚、「平均分子量」は数平均分子量を表わす。

実施例1（分子量制御した末端官能基化したセルロースアセテートの製造）

アセチルセルロース（ダイセル化学社製、アセチル化度55.3%、平均重合度=140）10gを、アセトン30mlとクロロホルム200mlとの混合溶媒に溶解し、氷冷後、臭化水素/酢酸水溶液（33%）4mlを滴下した。滴下後、30℃とし、0.5、1、2、4、8、24時間撹拌を行い、末端臭素化されたアセチルセルロースを得た。各生成物の平均分子量を表1に示す。

【0021】

【表1】

ク共重合体を得た。実施例2～7は実施例I-1～I-6の末端臭素化されたアセチルセルロースに対応する。得られた各ブロック共重合体の平均分子量を表2に示す。

【0023】

【表2】

時間撹拌を行い、アセチルセルロース-ポリテトラヒドロフラン共重合体（平均分子量=40,000）を得た。

【0025】実施例9（メチルセルロース-ポリシロキサン共重合体の製造）

メチルセルロース1g（信越化学工業社製、60SH-

06) を水 50 ml に溶解し、塩酸 0.5 ml (1N) を滴下し、室温で 24 時間攪拌し、末端を水酸基化したメチルセルロースを得た。この化合物をメタノールに溶解させ、ヨウ素を加えた後、KOH/メタノール溶液を滴下し、その後イオン交換樹脂を用いて末端側がラクトン化されたメチルセルロースを得た。これに、末端にアミノ基を有するポリシロキサン 0.4 g (Mn=3000) を加えた。室温に戻し 72 時間攪拌を行い、メチルセルロース-ポリシロキサンプロック共重合体平均分子量=56,000) を得た。

【0026】実施例 10～14 (キャスト成形体の製造)

前記実施例で製造したブロック共重合体 500 mg をジ

表 3

	成形したブロック共重合体又は組成物	成形能
実施例 10	アセチルセルロース-ポリシロキサンプロック	○
実施例 11	アセチルセルロース-ポリシロキサンプロック +ポリシロキサン 15 重量%	○
実施例 12	アセチルセルロース-ポリシロキサンプロック +ポリシロキサン 35 重量%	○
実施例 13	アセチルセルロース-ポリテトラヒドロフランブロック	○
実施例 14	アセチルセルロース-ポリテトラヒドロフランブロック +ポリテトラヒドロフラン 15 重量%	○
比較例 1	ポリシロキサン	×
比較例 2	ポリテトラヒドロフラン	×

【0029】表 3 に示すように、B 鎖単独ではフィルム形成能がないが、本発明のブロック共重合体にするこ
と、又は B 鎖として用いた高分子化合物に本発明のブ
ロック共重合体を添加することによりフィルムを製造す
ることができる。

【0030】

メチルアセトアミド 2 ml に溶解し、フィルムキャスト
を行いフィルムを得た。それらの結果を表 3 に示す。こ
の際、実施例 11、12、14 ではブロック共重合体
に対して、それぞれブロック反応させる前の B 鎖を 15 重
量%又は 35 重量%加えた後にキャスト成形を行った。
それらの結果を表 3 に示す。

【0027】比較例 1～2

比較としてブロック反応させる前の B 鎖をそのまま単
独で実施例 10～14 と同じ条件でキャスト成形を行っ
た。それらの結果を表 3 に示す。

【0028】

【表 3】

【発明の効果】本発明は、セルロース等の糖類又はその
誘導体からのブロック共重合体を簡便な方法で分子量制
御を行いながら効率よく製造することができ、ブロック
共重合体化によるセルロース等の糖類又はその誘導体の
改質ができた。このブロック共重合体は液体の化合物を
成形するための添加剤としても有用である。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J031 AA02 AA03 AA13 AA20 AA49
AA52 AA53 AA54 AA57 AA59
AC01 AC03 AC04 AC07 AC11
AD01 AE03 AE05 AF11

THIS PAGE BLANK (USPTO)